

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mario FOLLONI

PREMIÈRE THÈSE :

APPLICATION DE LA DIFFUSION COHÉRENTE DE  $\text{Cr K}\alpha$   
PAR LES ÉLÉMENTS LÉGERS AUX PROBLÈMES  
DE FLUORESCENCE DE RAYONS X

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 18 janvier 1968 devant la Commission d'examen

|                  |                     |
|------------------|---------------------|
| MM. J.J. TRILLAT | <i>Président</i>    |
| J. NICOLAS       | } <i>Examineurs</i> |
| C. LEGRAND       |                     |

Édité par l'INSTITUT DU VERRE

34, rue Michel-Ange — PARIS 16<sup>e</sup>

1964



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41554024\\_0011](https://archive.org/details/IA41554024_0011)





# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mario FOLLONI

---

PREMIÈRE THÈSE :

APPLICATION DE LA DIFFUSION COHÉRENTE DE  $\text{Cr K}\alpha$   
PAR LES ÉLÉMENTS LÉGERS AUX PROBLÈMES  
DE FLUORESCENCE DE RAYONS X

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 18 janvier 1968 devant la Commission d'examen

|                  |                     |
|------------------|---------------------|
| MM. J.J. TRILLAT | <i>Président</i>    |
| J. NICOLAS       | } <i>Examineurs</i> |
| C. LEGRAND       |                     |

---

Édité par l'INSTITUT DU VERRE

34, rue Michel-Ange — PARIS 16<sup>e</sup>

1964



# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

## PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

|               |                                            |                   |                                             |                      |                                   |
|---------------|--------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| MM. GRASSE    | T Evolution des êtres organisés            | MM. OLMER         | T Energétique générale                      | MM. NICOLAS          | Géologie appliquée                |
| PREVOST       | T Chimie organique                         | GAUTHIER          | T Mécanique appliquée                       | PANKEL               | Biologie générale                 |
| WYART         | T Minéralogie & cristallographie           | BARCHIEWITZ       | T Chimie physique                           | RAVIER               | T Pétrographie                    |
| TEISSIER      | T Zoologie                                 | BROSSEL           | T Physique atomique                         | MOREL F.             | T Physiologie comparée            |
| AUGER         | T Physique quantique & relativité          | BUSER             | T Physiologie comparée                      | ROSEAU               | T Mécan. théorique des fluides    |
| MONNIER       | T Physiologie générale                     | CAMUS             | T Physiologie végétale                      | ROUBINE              | T Electronique E.S.E.             |
| PIVETEAU      | T Paléontologie                            | CURIEN            | T Minéralogie & cristallographie            | SILBER               | T Chimie CPEM                     |
| ROCARD        | T Physique E.N.S.                          | POSSOMPES         | T Zoologie                                  | UEBERSFELD           | T Electronique                    |
| CARTAN        | T Mathématiques E.N.S.                     | PULLMANN          | T Chimie quantique                          | THIRY                | T Mécanique céleste               |
| LAFFITTE      | T Chimie générale                          | TEILLAC           | T Phys. nucléaire & radioactivité           | ABELES               | T Physique SPCN                   |
| N...          | T Géométrie supérieure                     | VILLE             | T Econométrie                               | AMAT                 | T Thermodynamique                 |
| COULOMB       | T Physique du globe                        | FREYMANN          | T Recherches physiques                      | BALKANSKI            | Physique M. P. C.                 |
| CRETIEN       | T Chimie minérale                          | ROLLET            | T Chimie minérale                           | LE CORRE             | T Electricité                     |
| BOCQUET       | T Zoologie                                 | Mlle JOSIEN       | T Chimie SPCN                               | NATAP                | T Physique nucléaire & radio-act. |
| KASTLER       | T Physique E.N.S.                          | MM. CHEVALLEY     | T Géométrie alg. & théo. des groupes        | ECHALIER             | Biologie animale CPEM             |
| EPHRISSI      | T Génétique                                | GERMAIN           | T Mécan. Théo. des fluides                  | BARRAUD              | T Physique CPEM                   |
| GAUTHERET     | T Biologie végétale CPEM                   | LUCAS G.          | T Géologie                                  | DARS                 | Géo. structurale & appliquée      |
| LUCAS R.      | T Recherches physiques                     | ALLARD            | T Chimie physique                           | CAMEFORT             | Botanique (agréation)             |
| THOMAS A.     | T Biologie                                 | BERTHELOT         | T Physique des particules fonda.            | VICHNIEWSKY          | T Mécan. industrielle             |
| MORAND        | T Physique enseignement                    | BRICARD           | T Météorologie                              | SIGWALT              | Math. SPCN                        |
| SOLEILLET     | T Physique CPEM                            | Mme ALBE-FESSARD  | T Psycho-physiologie                        | BLAQUIERE            | Automatique                       |
| FORTIER       | T Mécanique expérimentale des fluides      | MM. JULIA         | T Etude des molécules nat. com.             | BARUCH               | Physique propédeutique            |
| DRACH         | T Biologie maritime                        | MAGAT             | T Physico-chimie des rayonnements           | ARNOUS               | T Physique théorique              |
| QUENEY        | T Météorologie & dynamique de l'atmosphère | MONOD             | T Chimie du métabolisme                     | SLOVINSKI            | Génétique                         |
| GALLEN        | T Embryologie                              | BRUN              | T Mécanique des fluides I                   | MALLAVIN             | T Math. propédeutique             |
| CAUCHOIS      | T Chimie Physique                          | Mme DUBEUIL       | T Mathématiques (Agrégation)                | GAUDEMAR             | Chimie propédeutique              |
| MM. THEILLIER | T Physique du Globe                        | Mme LELONG        | T Mathématiques II E.N.S.                   | BROUSSE              | T Mécanique théorique             |
| FORCIN        | T Mécanique générale                       | MM. BÉLLAIR       | T Géologie S.F.C.N.                         | ROSCH                | T Astronomie                      |
| DUBREIL       | T Arithmétique & Théorie des nombres       | BOUSSIÈRES        | T Radiochimie                               | GUY                  | T Physique expérimentale          |
| GAGNIARD      | T Géophysique appliquée                    | Mme COUTURE       | T Thermodynamique & mécan.                  | LAZARD               | T Mathématiques MPC               |
| CHAMPETIER    | T Chimie macromoléculaire                  | MM. FRANC         | Biologie animale CPEM                       | MOREL P.             | Physique MPC                      |
| CUVILLIER     | T Micropaléontologie                       | SCHNELL           | T Botanique tropicale                       | ARSAC                | Programmation                     |
| TRILLAT       | Microscopie & diffraction électronique     | STOLKOWSKI        | T Physiologie générale                      | LEFEBVRE             | T Chimie MPC                      |
| WIEMANN       | T Chimie organique & structurale           | ACHER             | T Chimie biologique                         | BOK                  | Physique fondamentale             |
| VASSY         | T Physique de l'atmosphère                 | BAUDOIN           | T Biologie animale CPEM                     | CHAPEVILLE           | Biochimie                         |
| DESTOUCHES    | T Théorie physique                         | BEAUMONT          | Biologie animale SPCN                       | BENOIT               | Physique CPEM                     |
| AMIEL         | T Chimie générale                          | BLAMONT           | Géophysique ionosphère                      | RIOT                 | Chimie CPEM                       |
| MATHIEU J.P.  | T Physique optique                         | BOUREAU           | T Botanique                                 | JAUZEIN              | Géologie ENS                      |
| COUTEAUX      | T Cytologie                                | CURIE D.          | T Physique MGP                              | PREVOST G.           | Biologie cellulaire               |
| CHOQUET       | T Théorie des fonctions & topologie        | DURAND DELGA      | T Géologie                                  | FAVARD P.            | Biologie animale CPEM             |
| FELDMANN      | T Biologie végétale marine                 | HELLER            | T Physiologie végétale                      | Mme CHARNIAUX-COTTON | Evol. des êtres organisés         |
| JOST          | T Physiologie comparée                     | TORTRAT           | T Calcul des probabilités                   | Mlle FICINI          | Chimie CPEM                       |
| FORTET        | T Calcul des probabilités & physique math. | CAILLEUX          | T Géologie SPCN                             | MM. LEQUEUX          | Astronomie                        |
| SCHWARTZ      | T Calcul différentiel & intégral           | MAGNAN            | T Physique électricité                      | COHEN TANNOUDJI      | Physique atomique                 |
| CHOUARD       | T Physiologie végétale                     | DAUDEL            | T Mécanique ondulatoire                     | HERVE                | T Mathématiques                   |
| MALAVARD      | T Aviation (technique aéronautique)        | Mme CHOQUET       | T Mécanique analytique et mécanique céleste | Mme PECKER-WIMEL     | T Astrophysique                   |
| BRELOT        | T Analyse supérieure                       | BRUHAT            | T Physiologie générale                      | MM. TAVERNIER        | Physique PC                       |
| EICHHORN      | T Botanique                                | Mlle VEIL         | T Microbiologie                             | DURAND M.            | Biologie animale SPCN             |
| BENARD        | T Chimie appliquée                         | MM. LWOFF         | T Mécan. Phys. expérimentale                | PASCAUD              | Physiologie                       |
| DUGUE         | T Statistique mathématique                 | SIESTRUNCK        | T Mécanique théorique                       | Mme PETIT            | Biologie animale CPEM             |
| SOULAIRAC     | T Psychophysique                           | CABANNES          | T Géo. phys. & géo. dynamique               | MM. CAGNAC           | Electricité                       |
| ULRICH        | T Physiologie végétale appliquée           | CAIRE             | T Mécanique des fluides                     | FALK-VAIRANT         | Physique nucléaire                |
| KIRRMANN      | T Théories chimiques                       | COMOLET           | T Physique de l'exosphère                   | KRASNER              | T Mathématiques                   |
| CHADEFAUD     | T Botanique                                | DELOUVE           | T Biologie animale                          | BENZECRI             | T Statistiques                    |
| Mlle BRETON   | T Physiologie de la nutrition              | HOUILLOIN         | T Anthropologie                             | VINH MAU             | Physique M.G.P.                   |
| MM. LELONG    | T Application de l'analyse à la géométrie  | OLIVIER           | T Math. (ENS jeunes filles)                 | DUQUESNES            | Physique CPEM                     |
| DEVILLERS     | T Anatomie comparée                        | SAMUEL            | T Analyse numérique                         | SCHUTZENBERGER       | T Programmation                   |
| EHRESMANN     | T Topologie algébrique                     | DE POSSEI.        | T Chimie analytique                         | TREMILLON            | Chimie MPC                        |
| FRANÇON       | T Physique SPCN                            | CHARLOT           | T Chimie CPEM                               | FAYARD               | Chimie CPEM                       |
| GLANGEAUD     | T Géographie physique, géologie dynamique  | CHATELET          | T Physique SPCN                             | BUVET                | Chimie CPEM                       |
| GODEMENT      | T Mathématiques MGP                        | MATTLER           | T Géologie                                  | AUTHIER              | Minér. et cristallographie        |
| PISOT         | T Technique mathématiques de la physique   | AUBOUIN           | T Bio. vég. marine Villefranche s/mer       | BONNEPILLE           | Electrotechnique                  |
| ROCH          | T Géologie                                 | Mme BENOIT-GEUTAL | T Phys. nucléaire & radio-act.              | Mme PUISEUX DAO      | Biologie végétale                 |
| SCHATZMANN    | T Astrophysique                            | MM. BOIGIS        | T Chimie SPCN                               | M. BERGER            | T Géométrie supérieure            |
| TERNIER       | T Géologie générale                        | RIGAUDY           | T Chimie appliquée                          | Mlle LIBERMANN       | T Mathématiques                   |
| ZAMANSKY      | T Géologie générales                       | COLLONGUES        | T Biochimie                                 | DEDONDER             | T Biologie cellulaire             |
| LENNUIER      | T Physique M.G.P.                          | DUBERT            | T Chimie fondamentale                       | DUFOUR               | T Electronique I.U.T.             |
| ROUTHIER      | T Géologie appliquée                       | NOZIERES          | T Chimie organique                          | SCHAAL               | Chimie CPEM                       |
| Mme TONNELAT  | T Physique théorique                       | CADIOT            | T Oceanographie physique                    | BAUCHOT              | Anatomie comparée                 |
| MM. DIXMIER   | T Mathématiques M.P.C.                     | IVANOFF           | T Zoologie                                  | LANCE                | BV CPEM                           |
| SOUCHAY       | T Chimie générale                          | FRANÇOIS          | T Génie chimique                            | GIRAUD               | Botanique E.N.S.                  |
| AUGRAIN       | T Electrotechnique                         | TALBOT            | T Botanique                                 | HULIN                | Physique PC                       |
| BRUSSET       | T Chimie systémique                        | Mme NOUGAREDE     | T Mathématiques MPC                         | VIGIER               | Génétique                         |
| LEVY          | T Physique théorique des hautes énergies   | MM. BRUHAT        | T Electricité générale                      | OUERN                | Biologie végétale                 |
| Mme CHAIX     | T Chimie biologique                        | DEHEUVELS         | T Math. propédeutique                       | SLODZIAN             | Physique CPEM                     |
| Mme HUREL PY  | T Biologie végétale CPEM                   | FURON             | T Géologie SPCN                             | LACOMBE              | Logique mathématique              |
| MM. PANNETIER | T Chimie générale I                        | Mme GANS          | T Génétique                                 | TAUVITZKI            | Biologie cellulaire               |
| NORMANT       | T Synthèse organique                       | MM. GENEVES       | T Biologie végétale CPEM                    | ARVIEU               | Physique CPEM                     |
| YVON          | T Théories physiques                       | HUPE              | T Pétrographie                              | TAXI                 | B.A. CPEM                         |
| COTTE         | T Physique électricité                     | HOLLANDE          | T Biologie générale                         | COLLENOT             | B.A. CPEM                         |
| DUBOIS J.E.   | T Chimie organique physique                | LIONS             | T Analyse numérique                         | BASSELIER            | Chimie propédeutique              |
| LAMOTTE       | T Zoologie E.N.S.                          | MAITTE            | T Chimie organique                          | BADOUAL              | Electronique I.U.T.               |

Le Secrétaire Général

R. POULLAIN



A Monsieur J. J. TRILLAT  
Membre de l'Institut  
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris  
Directeur du Laboratoire de rayons X du C.N.R.S.  
à Bellevue (S.-et-O.)

EN HOMMAGE RESPECTUEUX

A Monsieur F. HENNEQUIN  
Directeur général à la Compagnie de Saint-Gobain

EN TÉMOIGNAGE DE PROFONDE GRATITUDE

Le présent travail a été effectué au laboratoire de rayons X du C.N.R.S., à Bellevue, dirigé par M. le Professeur TRILLAT, membre de l'Institut, à qui j'adresse l'expression de toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli en son laboratoire et m'avoir prodigué ses encouragements.

Je remercie également M. LEGRAND, directeur adjoint de ce laboratoire, pour les nombreuses discussions et les conseils dont il m'a fait bénéficier.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. J. BOUDIN, directeur général de la Compagnie de Saint-Gobain Italie, à M. I. PEYCHÈS, directeur des services de recherches à la Compagnie de Saint-Gobain et à M. le Professeur C. TRIBUNO, directeur du laboratoire central de Saint-Gobain Italie, qui m'ont donné les moyens matériels et m'ont accordé leur assistance dans l'exécution de ce travail.

Je suis enfin heureux d'adresser mes remerciements à MM. les directeurs et leurs collaborateurs des laboratoires suivants : laboratoire de la Compagnie de Saint-Gobain (Aubervilliers), laboratoire de l'Institut du Verre (Paris), laboratoire central Saint-Gobain (Corsico) et laboratoire de rayons X du C.N.R.S. (Bellevue).

*A ma mère*



## SOMMAIRE

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I. — INTRODUCTION .....                                                                                                | 13 |
| II. — DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL .....                                                                                    | 14 |
| III. — CALCUL DE L'INTENSITÉ DE DIFFUSION ÉMERGEANT D'UN ÉCHAN-<br>TILLON PLAN .....                                   | 14 |
| IV. — INFLUENCE DU CONDITIONNEMENT DE L'ÉCHANTILLON SUR LA<br>VALEUR DU FACTEUR DE DIFFUSION CARACTÉRISTIQUE $f$ ..... | 15 |
| 1. Le rôle de la compression .....                                                                                     | 15 |
| 2. Le rôle de la granulométrie .....                                                                                   | 16 |
| 3. Le rôle de l'état de surface .....                                                                                  | 17 |
| 4. Les effets de diffraction .....                                                                                     | 18 |
| V. — DÉTERMINATION DU FACTEUR DE DIFFUSION POUR LES ÉLÉMENTS                                                           | 19 |
| VI. — LE FACTEUR DE DIFFUSION POUR LES COMPOSÉS .....                                                                  | 20 |
| 1. Composés inorganiques .....                                                                                         | 20 |
| 2. Composés organiques .....                                                                                           | 21 |
| 3. Influence de l'état d'hydratation sur la valeur de $f_a$ .....                                                      | 21 |
| VII. — MÉLANGES DE COMPOSÉS DÉFINIS .....                                                                              | 21 |
| VIII. — VARIATIONS DE L'INTENSITÉ DIFFUSÉE DANS LE CAS DES MÉLANGES                                                    | 22 |
| IX. — INTENSITÉ DE FLUORESCENCE ET INTENSITÉ DIFFUSÉE. ETUDE<br>D'UN RAPPORT POSSIBLE .....                            | 24 |
| X. — CONCLUSION .....                                                                                                  | 26 |



# Application de la diffusion cohérente de $\text{CrK}\alpha$ par les éléments légers aux problèmes de fluorescence de rayons X

## I. — INTRODUCTION

La méthode d'analyse élémentaire au moyen de la spectrographie du rayonnement secondaire issu d'un échantillon sous l'action d'un faisceau de rayons X primaires d'énergie suffisante connaît depuis une quinzaine d'année une faveur qui ne s'est pas démentie et qui a suscité de nombreux travaux.

Les appareillages se sont multipliés et perfectionnés ; le pouvoir réflecteur des cristaux analyseurs a été augmenté ; la sensibilité et la stabilité des récepteurs ont été accrues dans de très fortes proportions. L'analyse qualitative a bénéficié largement de ces améliorations. *Cependant, l'analyse quantitative connaît toujours des problèmes qu'il est difficile de résoudre car ils ne sont pas relatifs à l'appareillage, mais à la constitution même de l'échantillon.*

Le rayonnement secondaire provient des régions très superficielles de l'échantillon — variables selon le rayonnement excitateur et le rayonnement de fluorescence observé — qui, parfois, n'excèdent pas quelques microns ou quelques dizaines de microns ; on conçoit que dans ces conditions la nature de l'état de surface de l'échantillon joue un rôle considérable. Par ailleurs, le rayonnement de fluorescence déclenché dans l'échantillon est auto-absorbé ; enfin, il faut tenir compte de l'excitation due aux rayonnements caractéristiques des autres éléments présents si leur longueur d'onde est inférieure à la longueur d'onde des discontinuités relatives à l'élément étudié ; il s'agit là des effets interéléments qu'il est difficile de prendre en compte pour corriger les intensités brutes données par l'appareil afin de parvenir au dosage. Une méthode qui a connu et continue

à connaître un grand succès est celle de CLAISSE (1) qui n'a cessé, depuis les premières publications de cet auteur, d'être perfectionnée : elle consiste à diluer l'échantillon dans un milieu vitrifiable par fusion (méta-phosphate de sodium, tétraborate de lithium, etc.) ; cette méthode des « perles » mène à des résultats reproductibles et permet de s'affranchir d'un certain nombre de causes d'erreurs. Elle a le désavantage de postuler une préparation des échantillons qui exige un certain temps, et une manipulation qui requiert un opérateur spécialisé.

Aussi s'est-on demandé si l'échantillon lui-même ne pouvait fournir des indications susceptibles de faciliter les corrections à apporter aux réponses brutes données par l'appareil. Or on sait que, de part et d'autre des raies de « fluorescence » spécifique des éléments contenus dans l'échantillon, on observe un « fond continu » ; celui-ci résulte de l'analyse par le cristal des radiations du rayonnement primaire diffusées par l'échantillon. Plusieurs chercheurs ont tenté de s'appuyer sur la mesure de cette intensité diffusée par l'échantillon pour en tirer une correction à l'effet de matrice, se basant sur ce phénomène pour en tirer le bénéfice de l'étalon interne. Ainsi, ANDERMANN et KEMP (2) ont observé que le rapport entre l'intensité de la raie de fluorescence et celle du fond continu était beaucoup moins affecté par les variations des conditions expérimentales, de granulométrie, des effets d'absorption que les intensités de fluorescence elles-mêmes. KALMANN et HELLER (3) ont tenté de construire une théorie afin de relier l'intensité de la radiation de fluorescence à celle qui est diffusée pour une longueur d'onde choisie au voisinage de celle-là. On doit remarquer que l'intensité du fond continu observée à un angle  $2\theta$  donné correspond à la somme de l'intensité diffusée sans changement de longueur d'onde (diffusion cohérente) correspondant à

une longueur d'onde  $\lambda = 2d \sin \theta$ , si  $d$  est l'espacement réticulaire du cristal analyseur, et à l'intensité diffusée avec changement de longueur d'onde (diffusion incohérente ou Compton) provenant de la diffusion d'une longueur d'onde  $\lambda' > \lambda$  du spectre primaire. Cette superposition des deux types de diffusion peut compliquer les interprétations des phénomènes observés. Des raisons de simplicité expérimentale, l'usage du même cristal en particulier, ont incité les précédents expérimentateurs à choisir — parfois arbitrairement, sans que la raison de leur choix apparaisse toujours clairement — une radiation du fond continu (4).

Il a paru utile de vérifier si une radiation *caractéristique* intense telle que  $\text{CrK}\alpha$  pourrait fournir un moyen d'apporter une correction aux mesures brutes. En effet, pour l'analyse des éléments légers qui constituent la majeure partie des échantillons qui nous sont soumis, nous employons un tube à anode de chrome.

## II. — DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Il ne diffère pas de l'appareillage commercial Philips que nous employons dans la routine de nos essais. Nous avons seulement remplacé le cristal  $\text{LiF}$  par un cristal de topaze qui nous sert exclusivement à la mesure des intensités diffusées. Malgré son pouvoir réflecteur moindre, le cristal de topaze est largement suffisant pour fournir des intensités convenables. Ainsi pour une alimentation du tube  $\text{Cr}$  à 40 kV et 20 mA, et le compteur proportionnel à flux gazeux (argon-méthane), nous obtenons les intensités de  $\text{CrK}\alpha$  diffusées par les éléments suivants non dilués :

Si : 2 420 imp/s<sup>(\*)</sup> avec le cristal de topaze ( $2\theta = 115^\circ,35$ )

Al : 2 580 imp/s

C : 4 200 imp/s

L'intérêt de ce cristal, caractérisé par la faible distance des plans réticulaires employée ( $d = 1,356 \text{ \AA}$ ), est d'offrir une excellente séparation de la raie  $\text{CrK}\alpha$  diffusée de façon cohérente et de la même radiation diffusée de façon incohérente. La *figure 1* reproduit un enregistrement correspondant au rayonnement diffusé par le carbone. La raie « cohérente » ( $2\theta = 85,32^\circ$ ) et la raie Compton ( $2\theta \approx 87,50^\circ$ ) sont séparées par un domaine angulaire suffisant qui autorise la mesure de l'intensité diffusée cohérente sans ambiguïté, la diffusion Compton se manifestant seulement par une raie très élargie qui n'empiète pas sur la diffusion cohérente. La mesure des intensités des raies caractéristiques de fluorescence relatives aux échantillons étudiés a été effectuée au moyen du cristal P.E.T. monté sur le même porte-cristal ; dans le cas de  $\text{Mg}$ , ce cristal a été remplacé par le cristal A.D.P.

(\*) imp/s = impulsions par seconde.

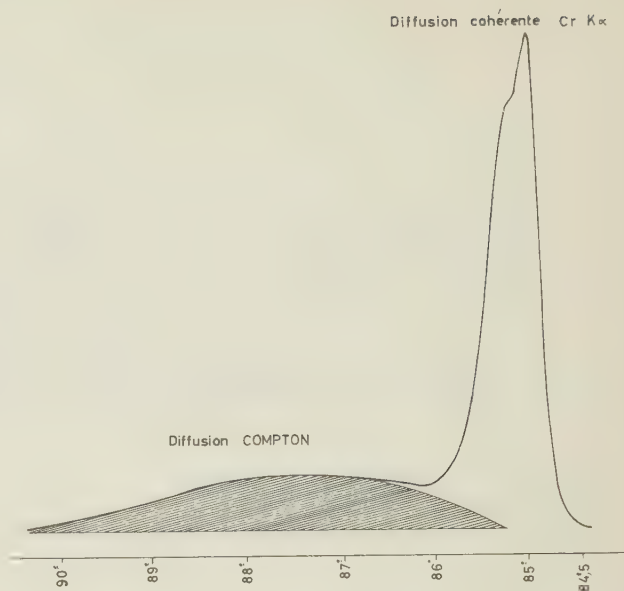


FIG. 1. — Reproduction de l'enregistrement de la raie  $\text{CrK}\alpha$  diffusée par le carbone.

## III. — CALCUL DE L'INTENSITÉ DE DIFFUSION ÉMERGEANT D'UN ÉCHANTILLON PLAN

Soit un échantillon supposé homogène limité par une surface plane (*fig. 2*) sur laquelle tombe le rayonnement incident d'intensité  $I_0$  sous un angle  $\alpha$ . Calculons l'intensité diffusée en un point A de l'échantillon par une tranche infiniment mince parallèle à la surface et d'épaisseur  $dx$ . Soit  $I_0$  l'intensité de la radiation incidente de longueur d'onde  $\text{CrK}\alpha$ . Le chemin total sur lequel s'effectue l'absorption est :

$$\begin{aligned} \text{OA} + \text{AB} &= \frac{x}{\sin \alpha} + \frac{x}{\sin (\varphi - \alpha)} \\ &= x \left[ \frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin (\varphi - \alpha)} \right]. \end{aligned}$$

L'énergie diffusée par la tranche de matière d'épaisseur  $d_x$  sera :

$$dI_x = I_0 f e^{-\mu K x} dx,$$

en posant :

$$K = \left[ \frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin (\varphi - \alpha)} \right],$$

et si nous considérons  $f$  comme un facteur caractérisant la diffusion de la radiation considérée dans la direction choisie. La valeur de  $f$  n'est définie que dans la mesure

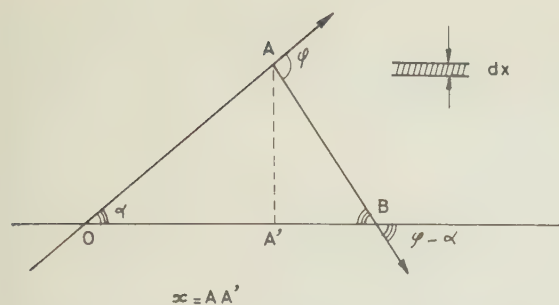


FIG. 2. — Schéma relatif au calcul de l'intensité diffusée.

où  $\lambda$  et  $\varphi$  sont déterminés et ce facteur définit dans ces conditions particulières le pouvoir diffusant de la substance.

En intégrant de 0 à  $x$ , il vient :

$$I_x = \frac{I_0 f}{\mu K} [1 - e^{-\mu K x}]$$

$\mu$  est le coefficient linéaire d'absorption relatif à l'échantillon considéré et à la radiation employée ; c'est  $\mu/\rho$  des tables multiplié par  $\rho$ , la masse spécifique.

Pour  $x_\infty$ , on a :

$$I_\infty = \frac{I_0 f}{\mu K}$$

C'est toujours cette grandeur que nous considérerons dans nos expériences puisque l'épaisseur des échantillons est toujours d'au moins quelques millimètres. On voit que l'intensité diffusée est le produit d'une constante  $I_0/K$  (si nous opérons dans des conditions toujours reproductibles d'intensité d'irradiation et d'appareillage) par  $f/\mu$ . Nous pourrions donc évaluer le facteur  $f$  de diffusion caractéristique de l'échantillon (élément ou corps composé) en tenant compte du coefficient d'absorption linéaire  $\mu$ .

Bien entendu, ce coefficient de diffusion ne doit pas être confondu avec le facteur de diffusion atomique que l'on trouve dans les tables. Il s'agit d'un facteur expérimental et nous montrerons que le conditionnement de l'échantillon influe considérablement sur sa valeur.

Nous nous proposons dans ce qui suit d'évaluer ce coefficient  $f$  pour un certain nombre d'éléments et de corps composés et d'apprécier comment ce coefficient dépend de l'état physique de l'échantillon.

#### IV. — INFLUENCE DU CONDITIONNEMENT DE L'ÉCHANTILLON SUR LA VALEUR DU FACTEUR DE DIFFUSION CARACTÉRISTIQUE $f$

Les échantillons ne se présentent généralement pas sous l'apparence d'un milieu continu analogue à celui

que nous avons précédemment considéré pour notre calcul. Il s'agit presque toujours de grains qui peuvent être caractérisés par leur taille, leur répartition granulométrique, leur forme et aussi par la compacité de leur agglomération. Il est donc nécessaire d'examiner le rôle de ces facteurs sur la réponse obtenue pour  $f$ .

##### IV.1. Le rôle de la compression

Tous les échantillons expérimentés se présentent sous la forme de poudres comprimées, ce qui suppose l'existence de vides entre les grains. Bien que nous opérons dans le vide afin d'éviter l'absorption trop rapide de la radiation  $\text{CrK}\alpha$  dans le spectromètre, ces espaces entre grains contiennent de l'air qui est susceptible de diffuser. Aussi avons-nous effectué une expérience préliminaire pour apprécier cette diffusion parasite. Avec une plaque de carbone amorphe disposée dans le porte-échantillon, nous obtenons, pour l'intensité diffusée  $\text{CrK}\alpha$ , dans le vide ; 4 250 imp/s et dans l'air : 1 878 imp/s. Dans l'air, le porte-échantillon étant vide, nous avons noté 193 imp/s, ce qui correspondrait dans le vide à

$$193 \times \frac{4250}{1878} = 435 \text{ imp/s.}$$

La diffusion de la radiation primaire par l'air pourrait être importante en raison de la légèreté des éléments qui le composent mais sa densité est faible, ce qui explique l'intensité relativement basse observée. Dans le cas des poudres agglomérées, il n'entre que pour une très petite fraction dans la composition centésimale de l'échantillon ; aussi pourrions-nous dans la suite négliger son rôle.

Nos expériences concernant l'influence de la compression ont porté sur le silicium fondu et le quartz, ces deux corps ayant été broyés de façon que leur granulométrie soit très inférieure à 40  $\mu\text{m}$ . Les compressions ont été obtenues avec une presse Jenny qui permet d'opérer avec des forces variant de 0 à 28 000 kg pour une surface de 7  $\text{cm}^2$ . Pour des compressions de faible valeur, inférieures à 100  $\text{kg/cm}^2$ , les résultats manifestent une dispersion importante qui s'efface dès que l'on utilise une compression notable. Ainsi, la figure 3 montre la variation de réponse correspondant à Si fondu et à  $\text{SiO}_2$  en fonction de la pression (courbes 1 et 2 en fort trait plein). A titre de comparaison, la courbe en trait faible est relative à l'intensité de fluorescence  $\text{SiK}\alpha$  donnée par le silicium. On a rapporté toutes les mesures à l'intensité 1 pour l'intensité maximale. L'intensité mesurée augmente légèrement avec le tassement mais cet effet n'affecte que très peu nos résultats qui ont été acquis dans tous les cas par l'emploi d'une pression de 1 750 à 2 000 kg.

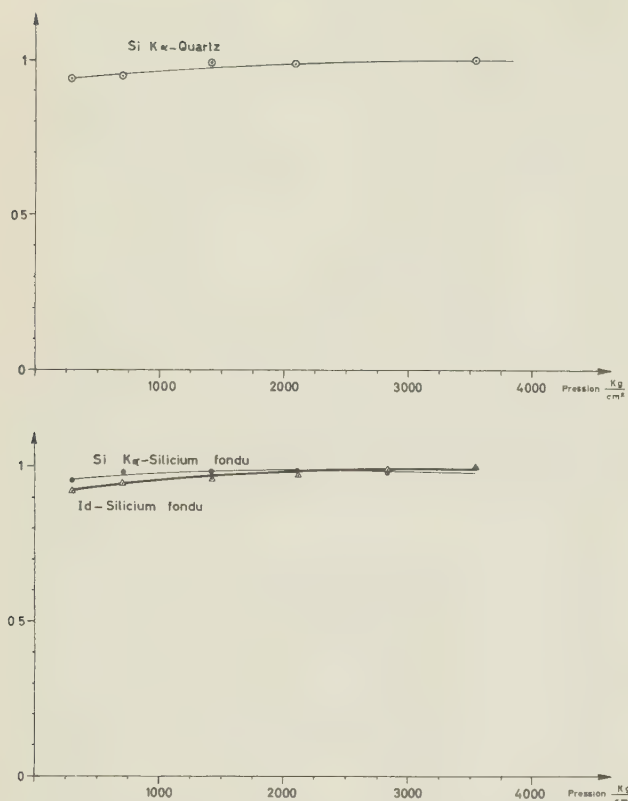


FIG. 3. — Variation de l'intensité du rayonnement diffusé  $\text{CrK}\alpha$  en fonction du taux de compression des poudres.

#### IV.2. Le rôle de la granulométrie

Nous avons observé l'influence de la granulométrie pour le silicium et pour le quartz.

Dans le premier cas (silicium) la séparation de diverses fractions granulométriques a été opérée par tamisage (tamis AFNOR) et les vérifications ont été effectuées au microscope. Les domaines des dimensions des particules étaient compris :

|                             |               |                            |
|-----------------------------|---------------|----------------------------|
| pour la fraction <i>a</i> : | entre         | 200 et 100 $\mu\text{m}$ ; |
| " <i>b</i> :                | entre         | 100 et 65 $\mu\text{m}$ ;  |
| " <i>c</i> :                | entre         | 65 et 50 $\mu\text{m}$ ;   |
| " <i>d</i> :                | entre         | 50 et 40 $\mu\text{m}$ ;   |
| " <i>e</i> :                | au-dessous de | 40 $\mu\text{m}$ .         |

Le graphique de la figure 4 donne les variations de l'intensité  $\text{CrK}\alpha$  diffusée et celles de l'intensité de  $\text{SiK}\alpha$  en fonction des granulométries que nous venons de citer ; on constate que, lorsqu'on arrive à des tailles de particules de l'ordre de 50 à 40  $\mu\text{m}$ , on atteint une réponse sensiblement constante tant pour l'intensité diffusée que pour l'intensité de fluorescence. D'autre part, nous avons soumis le silicium ( $g < 40 \mu\text{m}$ ) à des broyages prolongés.

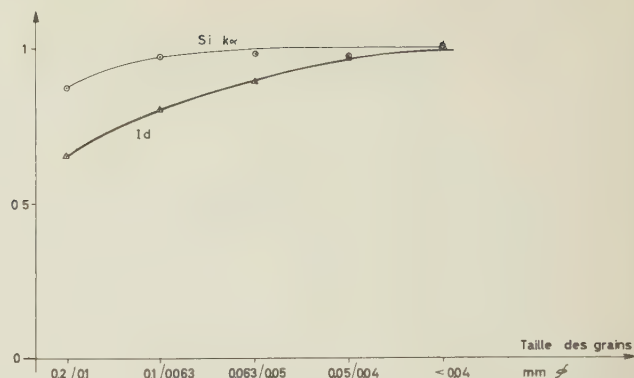


FIG. 4. — Influence de la granulométrie sur les intensités  $\text{SiK}\alpha$  et  $\text{CrK}\alpha$  diffusé.

Ces broyages ont été effectués au moyen d'un broyeur Pulvérisette à cuve et bille d'agate (1/2 h, 1 h et 2 h) et, sur les échantillons ainsi obtenus, nous n'avons constaté aucune variation significative.

Dans le cas du quartz, nous sommes partis d'un échantillon de granulométrie inférieure à 40  $\mu\text{m}$  et nous avons effectué des broyages de durées variables, comprises entre 1 et 15 mn.

On obtient, comme le montre la figure 5, un résultat identique, c'est-à-dire la parfaite constance des intensités pour ces durées de broyages très courtes, mais ces broyages étaient effectués avec un vibrobroyeur oscillant plus efficace que le broyeur Pulvérisette. Il est à noter que, pour la commodité de la comparaison des résultats, les intensités ont été ramenées à des échelles arbitraires puisque ce sont seulement les variations relatives qui nous intéressent dans ce cas.

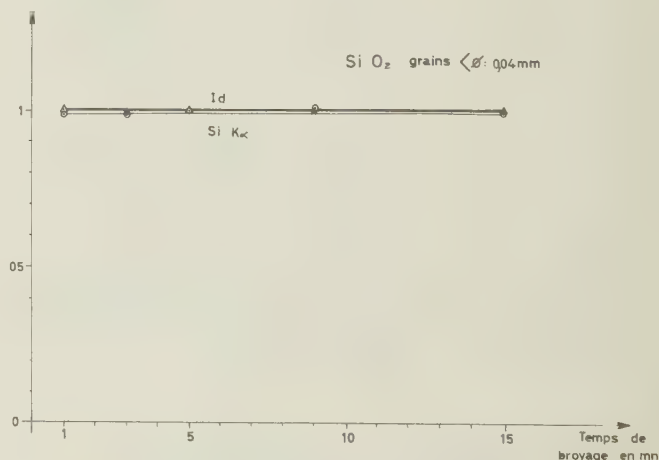


FIG. 5. — Variation de  $I_b$  et  $I_d$  pour  $\text{SiO}_2$  broyé finement à des durées inférieures à 15 mn.

Inversement, nous avons réalisé une expérience en partant d'un verre (verre à vitres 70,6 %  $\text{SiO}_2$ , 13,7 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10,8 %  $\text{CaO}$ ) que nous avons

# APPLICATION DE LA DIFFUSION COHÉRENTE DE CrK $\alpha$

broyé d'abord grossièrement (granulométrie de 50  $\mu$ m), puis de plus en plus finement avec le broyeur Pulvérisette. On a obtenu pour l'intensité diffusée une très bonne constance, avec un écart maximal de 2 % pour chacune des valeurs par rapport à la valeur moyenne.

## IV.3. Le rôle de l'état de surface

On doit toujours se souvenir que, compte tenu des longueurs d'onde des radiations employées et des coefficients d'absorption des matières qui constituent la majorité des échantillons, le phénomène d'excitation secondaire ou de diffusion est limité pratiquement à une très faible épaisseur. Nous rappelons l'expression déjà donnée pour l'intensité diffusée par une épaisseur  $x$  :

$$I_x = \frac{I_0 f}{\mu K} (1 - e^{-\mu K x}).$$

Pour  $x = \infty$ , il vient :

$$I_\infty = \frac{I_0 f}{\mu K}.$$

d'où le rapport :

$$\frac{I_x}{I_\infty} = 1 - e^{-\mu K x}.$$

Nous pouvons donc calculer  $x$  si nous nous imposons pour le rapport  $I_x/I_\infty$  une valeur arbitraire, par exemple 0,95, ce qui signifie que nous calculons  $x$ , épaisseur responsable de 95 % de l'intensité diffusée mesurée au compteur.

Ce calcul effectué pour divers éléments ou composés a donné les résultats suivants dans le cas de CrK $\alpha$  ( $\lambda = 2,29$  Å) (tableau 1) :

TABLEAU 1.

| Élément<br>ou<br>composé | Be    | Al    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Zn     |
|--------------------------|-------|-------|--------------------------------|------------------|--------|
| $x$ (cm)                 | 0,111 | 0,024 | 0,025                          | 0,033            | 0,0078 |

On voit que les épaisseurs mises en jeu sont très faibles et il est évident que l'état de surface de l'échantillon doit jouer un rôle non négligeable.

En ce qui concerne l'épaisseur d'échantillon à considérer, nous avons expérimenté avec des feuilles d'aluminium d'épaisseur variable : nous avons constaté qu'à partir de 30  $\mu$ m on obtenait une réponse similaire à celle que donne l'aluminium massif.

Afin d'examiner l'influence de l'état de surface, nous avons choisi quelques échantillons (Mg, Al, Si, SiO<sub>2</sub> et verre sodocalcique), pour lesquels des traitements super-

ficiels ont été effectués de façon aussi reproductible que possible.

Ainsi, le superpolissage est réalisé comme dans le cas des échantillons métallographiques, c'est-à-dire par abrasion avec des disques d'émeri de plus en plus fins, meule diamantée et polissage au feutre avec MgO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le dépolissage à l'émeri est effectué par frottement de la surface de l'échantillon à l'émeri 320 fixé sur une plaque de verre épaisse. Les rayures sont obtenues en effectuant des sillons à la fraise ; leur pas est de 0,3 mm et leur profondeur de 0,2 mm. Des rayures grossièrement croisées ont été faites sur des échantillons d'aluminium et de magnésium (tableau 2).

TABLEAU 2.

| Traitement<br>superficiel      | Echantillon |       |       |       |       |       |                       |                       |
|--------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-----------------------|
|                                | Mg          |       | Al    |       | Si    |       | Verre<br>sodocalcique |                       |
|                                | $I_d$       | $I_s$ | $I_d$ | $I_s$ | $I_d$ | $I_s$ | $I_d$                 | $I_s$ (SiK $\alpha$ ) |
| Rayures // collimateur         | 2617        | 578   | 1199  | 5765  | —     | —     | —                     | —                     |
| Rayures $\perp$ collimateur    | 3783        | 1488  | 1912  | 18125 | —     | —     | —                     | —                     |
| Dépolissage à l'émeri          | 3738        | 1620  | 2381  | 12501 | 1113  | 3220  | —                     | —                     |
| Dépolissage à l'émeri fin      | —           | —     | —     | —     | —     | —     | 2951                  | 5447                  |
| Dépolissage à l'émeri grossier | —           | —     | —     | —     | —     | —     | 2883                  | 378                   |
| Surface polie                  | —           | —     | —     | —     | —     | —     | 2974                  | 5552                  |
| Superpolissage                 | 4158        | 1889  | 2702  | 21382 | 3724  | 3418  | —                     | —                     |

Pour tous ces corps, on était parti d'un échantillon massif (plaque homogène). On voit que, pour l'intensité de la radiation CrK $\alpha$  diffusée  $I_d$  comme pour la radiation de fluorescence  $I_s$ , c'est le superpolissage qui conduit aux intensités les plus élevées. Les défauts grossiers que constituent les rayures montrent bien l'abaissement de ces intensités et aussi le rôle directionnel de ces défauts : le sens des rayures par rapport à la direction des rayons utilisés par le collimateur est bien mis en évidence par les résultats consignés. Ainsi, lorsqu'on fait tourner le porte-échantillon contenant la plaquette de silicium fondu rayée, on obtient l'enregistrement reproduit par la figure 6, qui montre clairement les oscillations de l'intensité reçue par le compteur selon la position des rayures par rapport à la direction du rayonnement émergent. Dans le cas d'un élément plus lourd comme le zinc, les intensités de CrK $\alpha$  diffusées par une plaque de zinc pur d'origine commerciale, et de la même plaque polie avec un simple morceau de laine jusqu'à obtention d'un beau poli, sont dans le rapport de 1 300 à 1 500 imp/s. Dans ce cas, en effet, l'épaisseur  $x$  correspondant à 95 % de  $I_\infty$  est seulement de 7  $\mu$ m.

Dans le cas des poudres, le rôle de la compression est double : elle réduit au minimum les vides que laissent entre elles les particules et elle tend à améliorer l'état de surface dont nous venons de voir l'influence.

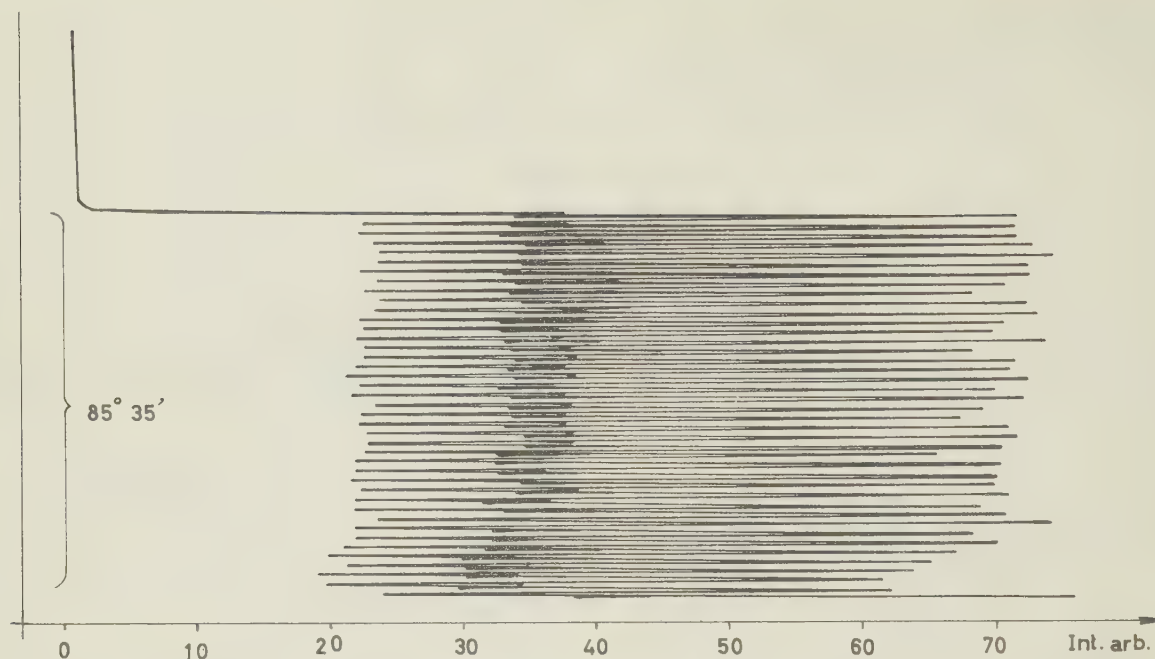


FIG. 6. — Reproduction d'un enregistrement pour un échantillon (plaquette de Si fondu) avec rayures directionnelles.

#### IV.4. Les effets de diffraction

Il ne faut pas oublier que la radiation  $\text{CrK}\alpha$ , qui arrive sur l'échantillon et dont nous étudions la diffusion, peut être diffractée par l'échantillon lui-même si celui-ci est microcristallin, dans des directions données par la relation de BRAGG,  $\lambda = 2d \sin \theta$ . Nous avons appelé  $\varphi$  (fig. 2) l'angle formé par la direction du rayonnement incident et celle du rayonnement diffusé, direction déterminée par la disposition des fentes collimatrices de l'appareil. Il est clair que, puisque  $\lambda$  est donné, s'il se trouve dans l'échantillon microcristallin des plans réticulaires d'espaces  $d$  qui satisfont à la relation de BRAGG en posant  $2\theta = \varphi$ , nous recevrons sur le cristal analyseur à la fois le rayonnement diffusé et le rayonnement diffracté ; il n'est pas possible de distinguer l'origine de ces deux rayonnements et de les séparer puisqu'ils ont la même longueur d'onde.

Plusieurs cas sont à considérer :

1) L'échantillon est amorphe ; il n'y a pas à s'inquiéter du rayonnement diffracté. Cependant, de tels corps peuvent donner un « halo de diffraction » susceptible de s'ajouter à la stricte diffusion. Pourtant, ces halos se produisent le plus souvent à des angles plus faibles que l'angle  $\varphi$  considéré ici, qui est de l'ordre d'une centaine de degrés, et leur intensité est généralement faible ;

2) L'échantillon est microcristallin mais le diagramme de diffraction ne montre pas de plans réticulaires d'espacements correspondant à l'angle  $\varphi$  :

3) L'échantillon est microcristallin et il existe de tels plans réticulaires.

Il n'est pas possible de déterminer  $\varphi$  avec précision car cet angle lui-même n'est pas défini exactement. En effet, il faut tenir compte de la divergence du faisceau primaire issu du tube à anode de chrome. Et, de même, les fentes de SOLLER qui définissent la direction du faisceau diffusé autorisent une certaine divergence. Il ne nous est donc pas permis de parler d'une distance réticulaire précise mais seulement d'envisager un domaine de distances réticulaires pour lesquelles le phénomène de diffraction viendrait s'ajouter à la diffusion. Les calculs effectués à partir des données géométriques de l'appareil montrent qu'il est possible de définir  $\varphi = 100^\circ \pm \varphi\Delta$ , avec  $\Delta\varphi = 3^\circ$ , ce qui correspond à des distances réticulaires comprises entre 1,53 et 1,46 Å, dans le cas de  $\text{CrK}\alpha$ .

Pour apprécier la part qui revient à la diffraction dans l'énergie totale reçue, nous devrions considérer des corps qui se présentent tantôt sous la forme cristalline, tantôt sous la forme amorphe, et nous rendre compte si l'intensité totale est plus élevée dans le cas de la substance microcristallisée (à la condition qu'elle présente des distances  $d$  convenables).

Il n'est malheureusement pas possible de réaliser cette comparaison car nous montrerons que le facteur de diffusion doit également varier avec le type de structure.

Un exemple a toutefois mis nettement en évidence le rôle de la diffraction. Nous avons pris comme échan-

# APPLICATION DE LA DIFFUSION COHÉRENTE DE $\text{CrK}\alpha$

tillon un monocristal d'aluminium dont la face irradiée fait un angle de  $10^\circ$  avec la direction des plans (110).

La face plane irradiée pouvait tourner dans son plan ; la figure 7 reproduit les enregistrements obtenus pour deux directions qui donnent une intensité maximale et une intensité minimale. Comme il s'agit d'un monocristal, le phénomène de diffraction se manifeste d'une façon intense. Mais, eu égard à la faible intensité des faisceaux diffractés par les polycristaux, nous ne pensons pas que le phénomène de diffraction affecte de manière sensible nos mesures d'intensité diffusée.

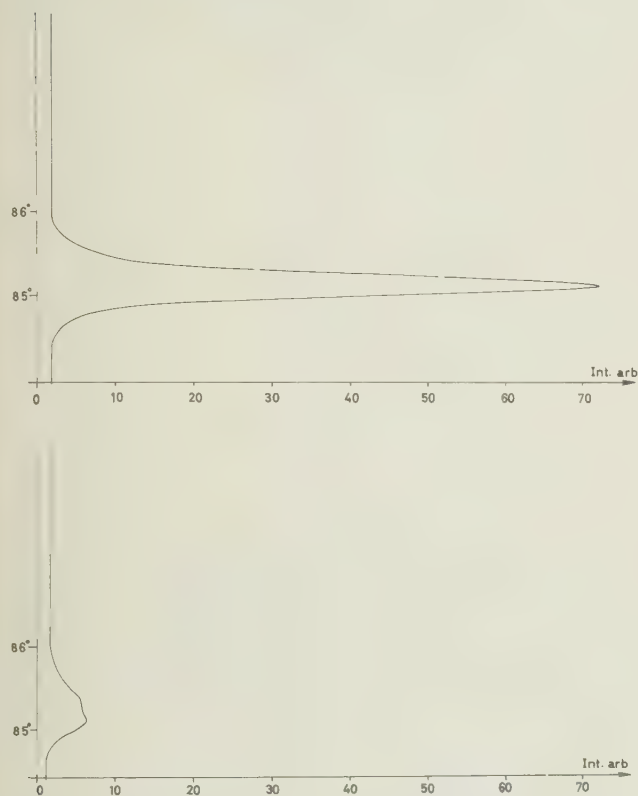


FIG. 7. — Reproduction d'un enregistrement montrant les variations d'intensité diffusée par un plan (110) d'un monocristal d'aluminium.

## V. — DÉTERMINATION DU FACTEUR DE DIFFUSION POUR LES ÉLÉMENTS

Il n'est pas possible de calculer un facteur  $f$  de façon absolue. Nous ne pouvons que dresser à partir des données expérimentales une liste de valeurs relatives calculées à partir de l'expression  $I_d = K f / \mu$ , en tenant compte de  $\mu/\rho$  et de  $\rho$ .

Nous attribuons arbitrairement la valeur 1 à  $f_{\text{Si}}$  en raison de l'importance de cet élément et nous y rapportons les diverses valeurs  $f_Z$  trouvées.

Les nombres obtenus pour ces facteurs  $f_Z$  ont été portés en fonction de  $Z$  sur la figure 8. On obtient bien pour  $f_Z$  une croissance assez régulière quand  $Z$  croît. Les écarts des points expérimentaux par rapport à une courbe idéale correspondent aux incertitudes relatives aux conditionnement des échantillons. Le facteur  $f_Z$  croît rapidement avec  $Z$  mais ne correspond pas toutefois à une variation vraiment exponentielle, comme le montre la figure 9 où  $\lg f_Z$  a été porté en fonction de  $Z$ .

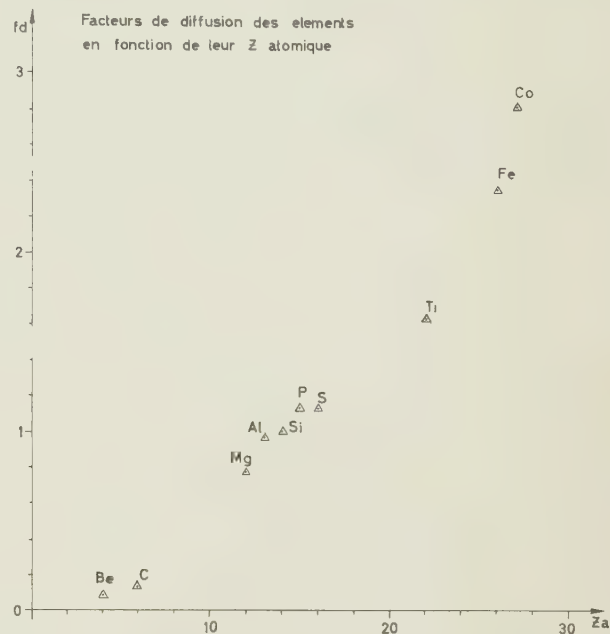


FIG. 8. — Valeurs de  $f_d$  pour les éléments en fonction de  $Z$  par rapport à  $f_{\text{Si}} = 1$  (valeur arbitraire).



FIG. 9. — Variation de  $\lg f_d$  des éléments en fonction de  $Z$ .

Nous nous sommes posé la question de savoir comment varient les facteurs  $f_m$  correspondant à des mélanges d'éléments. Nous avons expérimenté avec le carbone

amorphe et la silice, d'une part, et par ailleurs avec le carbone et le soufre. Nous calculons, à partir de l'intensité  $I_m$  diffusée pour chaque mélange, le facteur  $f_m$  :

$$f_m = \frac{I_m}{I_{Si}} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_m \rho_m \cdot \frac{1}{\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{Si} \rho_{Si}},$$

puisque nous posons  $f_{Si} = 1$ , et, à titre d'exemple, le graphique de la *figure 10* montre, dans le cas des mélanges carbone-silicium, que le facteur  $f_m$  varie à peu près linéairement en fonction de la composition du mélange entre les valeurs extrêmes qui correspondent aux éléments purs. On vérifie ainsi que, pour les mélanges, le phénomène de diffusion présente tout au moins en première approximation le caractère d'additivité.

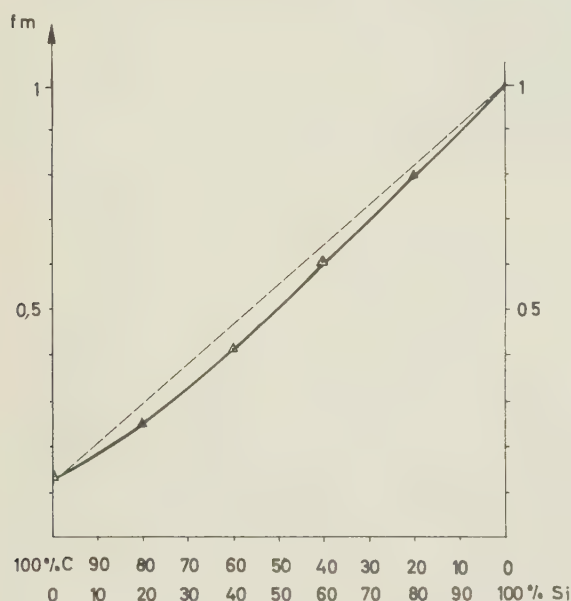


FIG. 10. — Variation du facteur de diffusion moyen pour les mélanges carbone-silicium.

## VI. — LE FACTEUR DE DIFFUSION POUR LES COMPOSÉS

### VI.1. Composés inorganiques

On a cherché ensuite à caractériser un composé défini comme un oxyde un carbonate, par un facteur calculé comme précédemment à partir de l'intensité diffusée et du coefficient  $\mu/\rho$  et de la densité  $\rho$ . Ces facteurs se disposent dans une échelle arbitraire où  $f_{Si}$  a été choisi égal à 1. Pour chaque composé, on peut calculer un nombre atomique moyen  $Z$ , valeur pondérale obtenue selon l'expression :

$$Z = \frac{Z_A n_A + Z_B m_B}{n_A + m_B},$$

pour le composé  $nA \cdot mB$ , A et B étant les masses atomiques des deux éléments, et  $n$  et  $m$  les nombres d'atomes respectifs des éléments A et B dans la formule.

Ainsi pour  $Al_2O_3$  :

$$Z = \frac{(13 \times 2 \times 27) + (8 \times 3 \times 16)}{(27 \times 2) + (16 \times 3)} = 10,6.$$

Les valeurs trouvées à partir des données expérimentales et rapportées en fonction de  $Z$  donnent la répartition donnée par la *figure 11*. Cette répartition traduit un *effet de structure très prononcé*. Ainsi, pour  $Al_2O_3$  (forme  $\gamma$ ) et  $SiO_2$  (quartz) qui correspondent à peu près au même  $Z$ , les facteurs de diffusion correspondants montrent un rapport presque égal à 2.

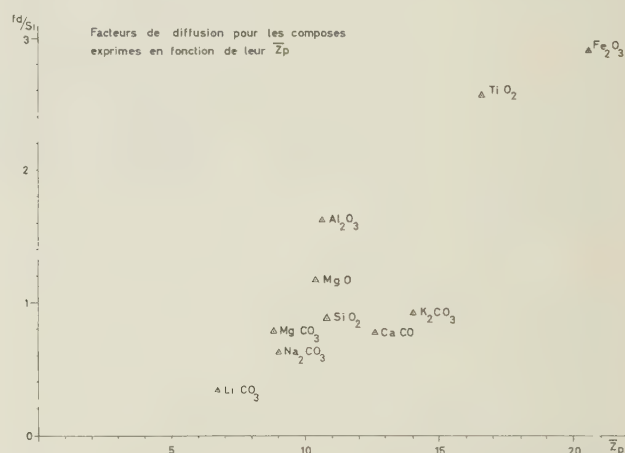


FIG. 11. — Répartition des facteurs de diffusion correspondant à divers composés inorganiques en fonction de  $Z$ .

Cet effet de structure apparaît nettement pour les composés polymorphiques. Par exemple, les deux formes d'oxyde de titane, rutile et anatase, donnent le rapport

$$\frac{f_{\text{rutile}}}{f_{\text{anatase}}} = \frac{I_R \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_R \rho_R}{I_A \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_A \rho_A}$$

De même, nous obtenons les rapports

$$\frac{f_{\text{quartz}}}{f_{\text{SiO}_2 \text{ amorphe}}} = 1,30$$

et

$$\frac{f_{\text{quartz}}}{f_{\text{cristobalite}}} = 1,17.$$

Cependant, pour l'alumine  $\gamma$  et le corindon, le rapport est de 1,03, et pour la calcite et l'aragonite 0,99.

La diversité des valeurs obtenues pour des corps de même composition élémentaire et de structure différente

# APPLICATION DE LA DIFFUSION COHÉRENTE DE CrK $\alpha$

montre que ce dernier paramètre a une influence très nette sur le phénomène de diffusion.

## VI.2. Composés organiques

Nous avons envisagé des composés organiques où les seuls atomes relativement lourds qui apparaissent sont le soufre et le chlore. Le tableau 3 résume nos résultats expérimentaux et nos calculs.

TABLEAU 3.

| Substance                                                                                       | Z<br>pond. moy. | $\mu/\rho$<br>(CrK $\alpha$ ) | $\rho$ | imp/s | $f/f_{\text{carbone}}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------|--------|-------|------------------------|
| Hydroquinone<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>                                    | 6,31            | 20,78                         | 1,358  | 4672  | 1,104                  |
| Diphényle<br>C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>                                                    | 5,68            | 13,3                          | 0,992  | 4625  | 0,51                   |
| Thiourée<br>SCN <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                                     | 10,32           | 122,84                        | 1,405  | 2083  | 3,01                   |
| Paranitrotoluidine<br>C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>                             | 12,91           | 20,30                         | 1,123  | 4919  | 0,939                  |
| Diphénilebenzène<br>(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 5,70            | 13,37                         | 1,234  | 4024  | 0,557                  |
| Naphtalène<br>C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>                                                    | 5,68            | 13,35                         | 1,145  | 4415  | 0,566                  |
| Hexachlorobenzène<br>C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>                                             | 14,25           | 233,35                        | 1,569  | 1774  | 5,41                   |
| Paranitrophénol<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> N                               | 6,61            | 23,30                         | 1,48   | 5463  | 1,60                   |
| Dichlorobenzène<br>C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>                                | 9,36            | 150,72                        | 1,306  | 1582  | 2,61                   |

La figure 12 montre que les facteurs  $f_d$  relatifs à ces composés ne se placent que très approximativement sur une courbe continue. Donc dans ce cas également l'influence de la structure du composé influe sur la valeur de  $f_d$ .

## VI.3. Influence de l'état d'hydratation sur la valeur de $f_d$

Nous nous sommes proposé de comparer pour certains corps la forme anhydre et la forme hydratée. Ainsi, l'examen de l'alumine anhydre (forme  $\gamma$ ) et de la forme hydratée Al(OH)<sub>3</sub> conduit respectivement aux valeurs 1,62 et 1,05, toujours dans l'échelle arbitraire où  $f_{Si}=1$ . L'introduction des atomes légers contenus dans l'eau d'hydratation fait décroître, comme il fallait s'y attendre, le facteur  $f$ .

Avec les carbonates de sodium, nous avons obtenu :

CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> . anhydre ,  $f = 0,62$  ;

CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> . 1 H<sub>2</sub>O ,  $f = 0,50$  ;

CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> . 10 H<sub>2</sub>O ,  $f = 0,25$  .

Cela souligne l'importance de l'état de l'échantillon du point de vue de sa siccité, en ce qui concerne une influence possible sur la valeur du coefficient  $f$  de diffusion.

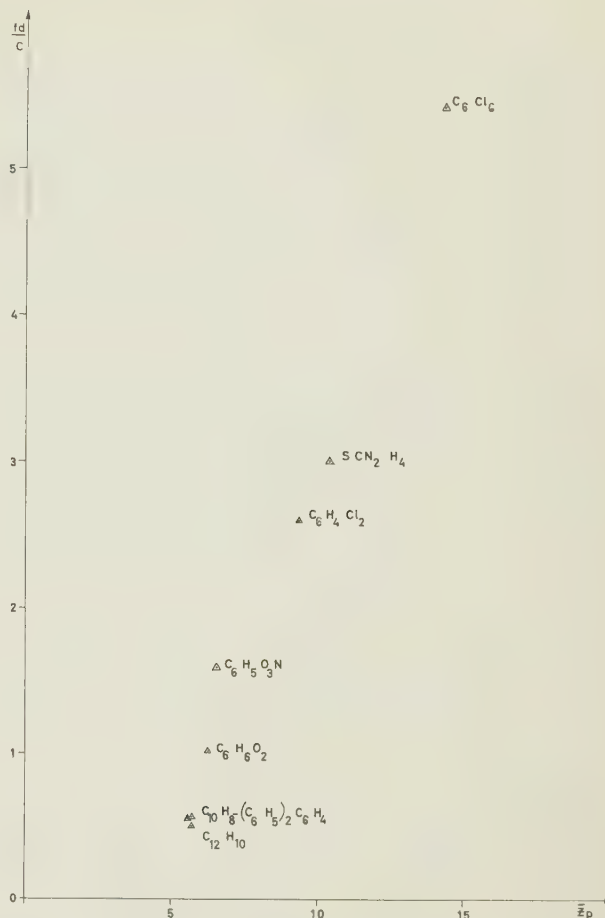


FIG. 12. — Répartition des facteurs de diffusion correspondant à divers composés organiques en fonction de Z.

A cet effet, nous avons opéré sur un mélange vitrifiable de composition : 52,9 % SiO<sub>2</sub>, 20,95 % CaO, 14,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9,40 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,30 % F<sub>2</sub>, 0,42 % Na<sub>2</sub>O, 0,15 % K<sub>2</sub>O, 0,43 % MgO, 0,21 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dont les échantillons ont été humidifiés à des taux variables allant jusqu'à 7 % en eau. L'intensité diffusée s'est révélée constante, d'où l'on peut déduire une diminution du facteur de diffusion puisque le coefficient d'absorption diminue avec l'augmentation de la teneur en eau.

## VII. — MÉLANGES DE COMPOSÉS DÉFINIS

Comme dans le cas des mélanges des éléments, nous calculons à partir des données expérimentales le facteur de diffusion qui caractérise chaque mélange. Les figures 13, 14 et 15 concernent trois exemples. La figure 13 est relative aux mélanges rutile — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\gamma$ , la figure 14 aux mélanges anatase — Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et la figure 15 aux mélanges Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. On voit sur les deux premières

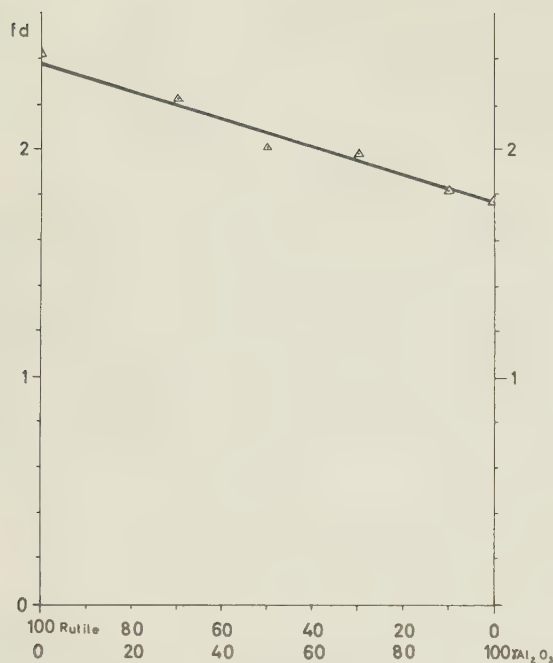


FIG. 13. — Variation de coefficient de diffusion pour les mélanges rutile- $Al_2O_3 \gamma$ .

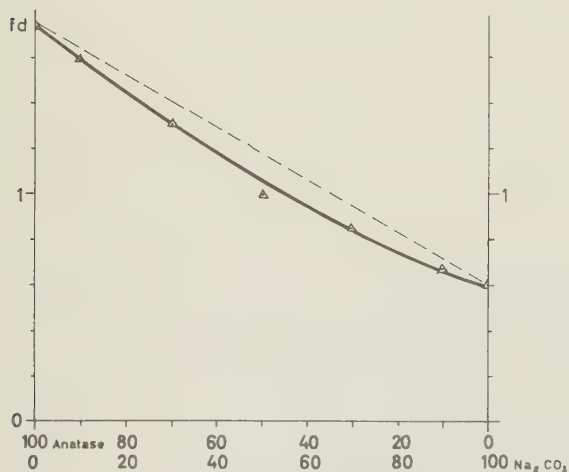


FIG. 14. — Variation de coefficient de diffusion pour les mélanges anatase- $Na_2CO_3$ .

figures que le coefficient de diffusion moyen varie linéairement avec la composition. Dans le cas des deux carbonates, on obtient une courbe légèrement parabolique au-dessus de la droite qui réunit les facteurs  $f$  caractéristiques des deux composés. Des mélanges binaires correspondant à des verres  $SiO_2$ - $Na_2O$  ou  $B_2O_3$ - $Na_2O$  ont été examinés, mais la trop faible étendue des intervalles de composition, par exemple de 13 à 18 % en  $Na_2O$  dans les verres boriques, n'a pas permis de mettre en évidence une variation du coefficient de diffusion.

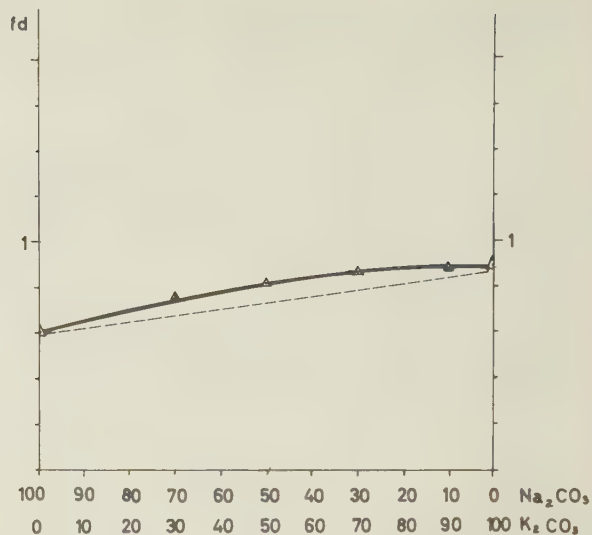


FIG. 15. — Variation de coefficient de diffusion pour les mélanges  $Na_2CO_3$ - $K_2CO_3$ .

En conclusion, le facteur de diffusion caractéristique d'un mélange peut se déduire des facteurs relatifs aux corps composants à partir d'une simple règle d'additivité.

Il s'agit d'un facteur de diffusion apparente qui relie l'intensité diffusée au coefficient d'absorption du mélange pour la raie  $CrK\alpha$ .

#### VIII. — VARIATIONS DE L'INTENSITÉ DIFFUSÉE DANS LE CAS DES MÉLANGES

Dans ce qui précède, nous avons analysé la responsabilité du facteur de diffusion caractéristique d'un élément ou d'un composé ainsi que celle du coefficient d'absorption dans l'expression de l'intensité diffusée, ce qu'il était possible de faire en s'adressant à des échantillons connus. Dans le cas de mélanges inconnus, une seule grandeur est accessible : l'intensité. Nous devons observer comment varie cette intensité diffusée (il s'agit toujours de  $CrK\alpha$ ) dans le cas de mélanges divers.

Un premier exemple nous est donné par des mélanges de carbone d'une part, et d'autre part de S, Si,  $SiO_2$  et  $Al_2O_3 \gamma$  (fig. 16). Les valeurs des coefficients d'absorption et des densités expliquent l'allure des courbes relatives à S, Si et  $SiO_2$ . Par contre, pour  $Al_2O_3 \gamma$ , on devrait s'attendre à une courbe placée légèrement au-dessous de l'horizontale ; pour admettre cette inversion, il faut se souvenir que les facteurs de diffusion intrinsèques ne sont définis qu'avec une approximation qui n'autorise pas de calculs précis (voir fig. 8).

La figure 17 est relative à des mélanges de  $Al_2O_3 \gamma$  d'une part, et d'autre part de  $LiCO_3$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,

# APPLICATION DE LA DIFFUSION COHÉRENTE DE $\text{CrK}\alpha$

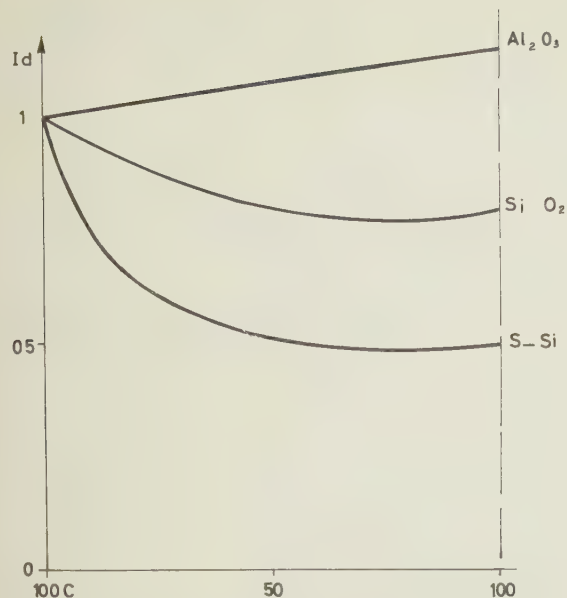


FIG. 16. — Variation de l'intensité diffusée ( $\text{CrK}\alpha$ ) pour des mélanges de S, Si,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec le carbone.

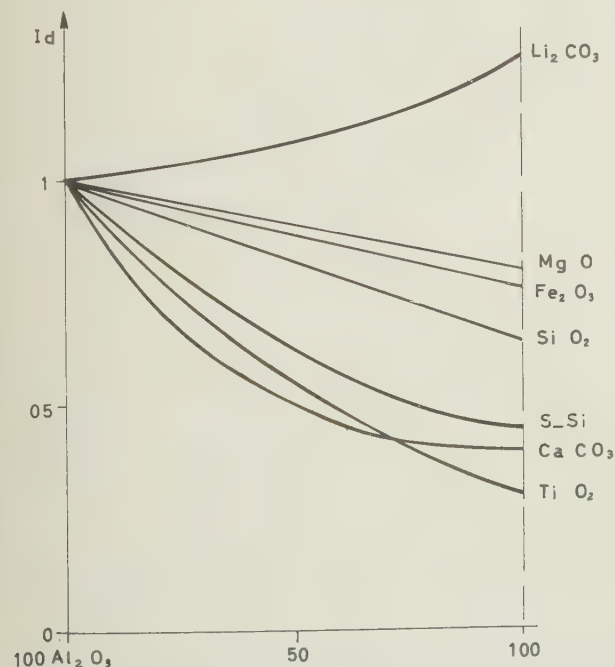


FIG. 17. — Variation de l'intensité diffusée ( $\text{CrK}\alpha$ ) pour des mélanges de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Si,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{CaCO}_3$  avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Si, S,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{CaCO}_3$ . Les courbes obtenues reflètent bien l'effet d'absorption différentielle de la radiation  $\text{CrK}\alpha$  dans ces mélanges. La classification des substances est en accord *qualitatif* avec les valeurs de  $\mu/\rho$  correspondant à ces composés.

Il ne faut par exemple pas s'étonner de trouver la courbe d'intensité relative au fer située au-dessus de celle qui correspond à  $\text{SiO}_2$  ; en effet, les valeurs de  $\mu/\rho$  sont  $185 \text{ cm}^2/\text{g}$  pour Si et  $114 \text{ cm}^2/\text{g}$  pour Fe, car la discontinuité d'absorption pour  $\text{CrK}\alpha$  se trouve placée entre le titane et le vanadium ( $584$  et  $79 \text{ cm}^2/\text{g}$ ). L'allure de la courbe relative à  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  est tout à fait normale. Cependant, une interprétation *quantitative* ne saurait être déduite de ces données pour la raison invoquée plus haut : *incertitude sur les valeurs du facteur de diffusion intrinsèque*.

La figure 18 correspond à des mélanges de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$  avec l'oxyde de titane (anatase). Là encore, si l'absorption de  $\text{CrK}\alpha$  dans le carbonate de calcium se traduit normalement par la chute de l'intensité diffusée, il est anormal d'obtenir la même valeur pour  $I_d$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , si l'on tient compte seulement des coefficients d'absorption.

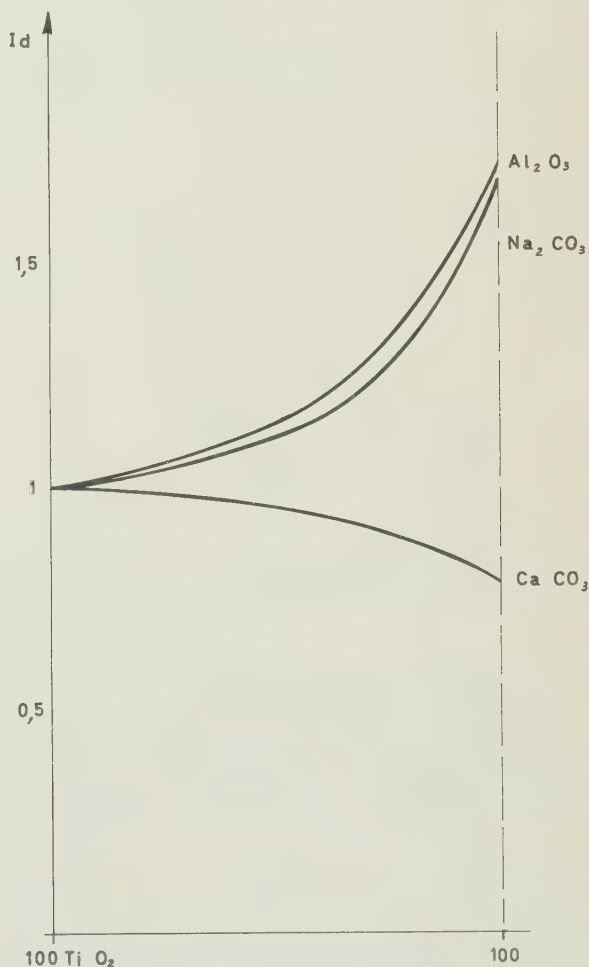


FIG. 18. — Variation de l'intensité diffusée ( $\text{CrK}\alpha$ ) pour des mélanges de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$  avec  $\text{TiO}_2$ .

IX. — INTENSITÉ DE FLUORESCENCE  
ET INTENSITÉ DIFFUSÉE  
ETUDE D'UN RAPPORT POSSIBLE

Il résulte des chapitres précédents que l'intensité diffusée relative à  $\text{CrK}\alpha$  dépend à la fois d'un facteur de diffusion caractéristique du composé et du coefficient d'absorption linéaire ( $\mu/\rho$ ) de ce composé pour la radiation diffusée. Une relation simple pourrait-elle être trouvée entre cette intensité diffusée et l'intensité mesurée dans la radiation de fluorescence observée pour un élément donné du composé ? On sait que cette intensité de fluorescence est affectée par les effets d'absorption différentielle qui résultent des différences des coefficients d'absorption de cet élément et de ceux qui l'entourent dans l'échantillon, c'est-à-dire de la matrice. A titre d'exemple, la figure 19 reproduit les courbes d'étalonnages obtenues (5) pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans une matrice légère (kaolin) ou dans une matrice lourde ( $\text{SnO}_2$ ). Dans le premier cas, si la composition du mélange est portée en abscisse, la courbe tourne sa concavité vers cet axe des abscisses. C'est l'inverse pour le cas d'une matrice lourde.

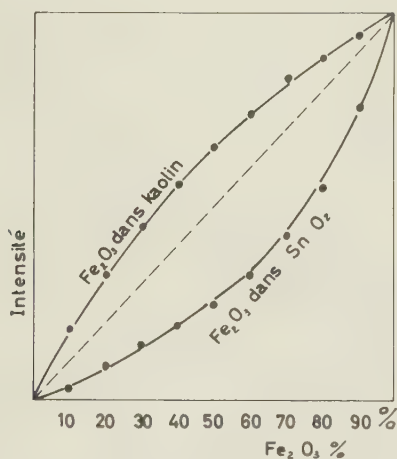


FIG. 19. — Exemple de l'influence de la nature de la matrice sur la courbe d'étalonnage de l'intensité de fluorescence.

Les écarts présentés par la courbe d'étalonnage, par rapport à la droite théorique correspondant au cas simple où élément et matrice ont le même coefficient d'absorption, sont d'autant plus marqués que les écarts des coefficients d'absorption sont plus importants.

La figure 20 correspond à un cas très simple : il s'agit de mélanges de soufre ou de silicium dans le carbone. Les intensités diffusées sont pratiquement les mêmes dans les deux cas ; aussi sont-elles représentées par une courbe unique (en trait épais).

L'intensité de fluorescence relative à Si fournit des points qui s'alignent selon la droite théorique. Par contre,

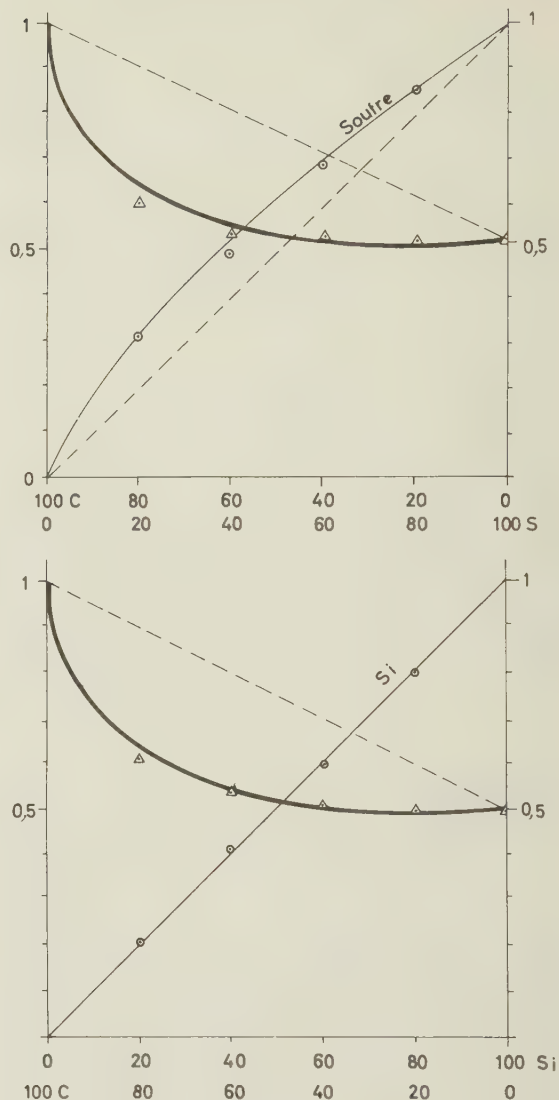


FIG. 20. — Comparaison des courbes d'étalonnage pour S et Si dans le carbone.

les points obtenus avec  $\text{SK}\alpha$  donnent une courbe du type élément lourd dans la matrice légère. L'écart des deux courbes d'étalonnage correspond bien à un effet d'absorption différentielle qui s'explique par la différence des longueurs d'onde  $\text{SK}\alpha = 5,37 \text{ \AA}$  et  $\text{SiK}\alpha = 7,12 \text{ \AA}$ , mais ce fait ne peut pas être relié à une modification perceptible de la courbe des intensités diffusées.

La figure 21 concerne des mélanges  $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ . Elle montre de façon nette un effet d'absorption différentielle, les courbes d'étalonnage inversant le sens de leur conca-

# APPLICATION DE LA DIFFUSION COHÉRENTE DE $\text{CrK}\alpha$

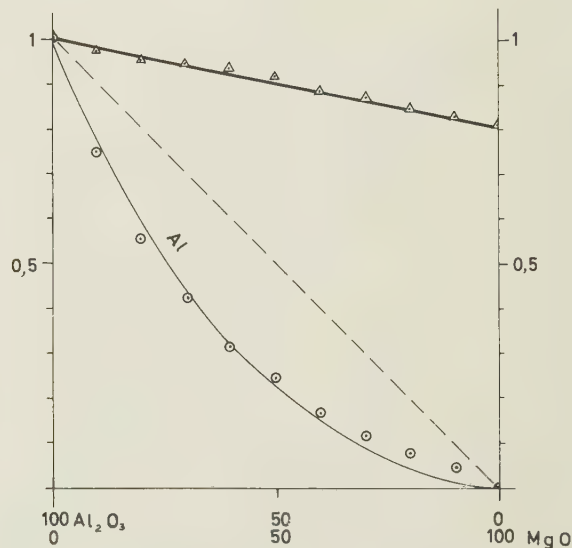
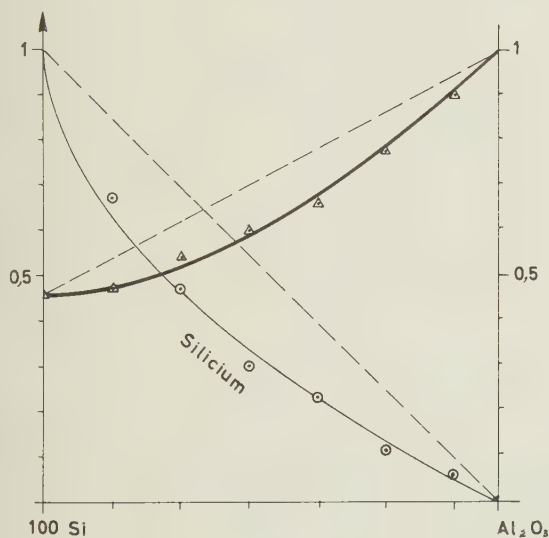
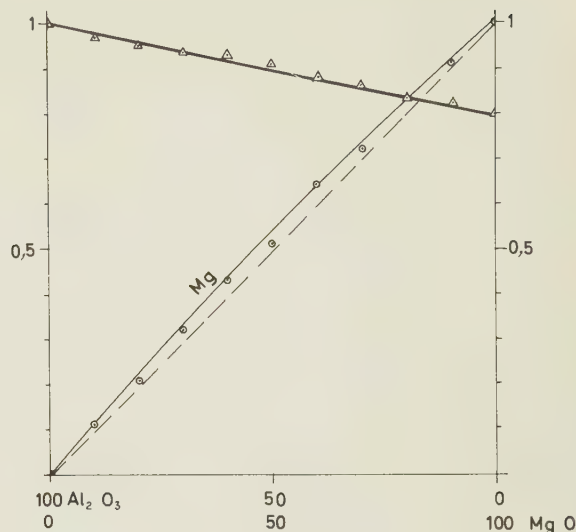
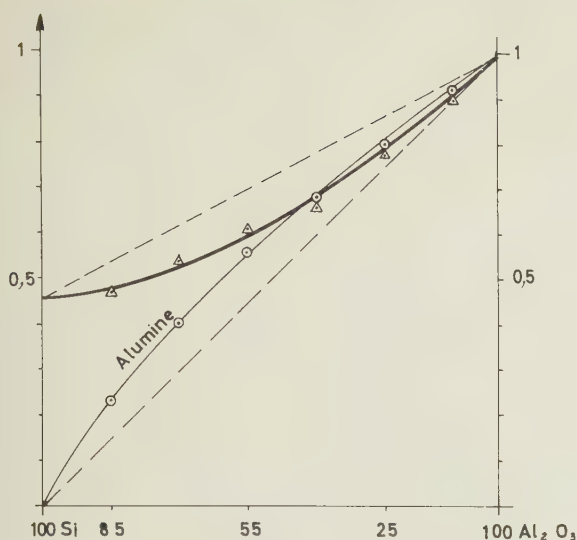


FIG. 21. — Courbes d'étalonnage pour les mélanges  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

FIG. 22. — Courbes d'étalonnage pour les mélanges  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

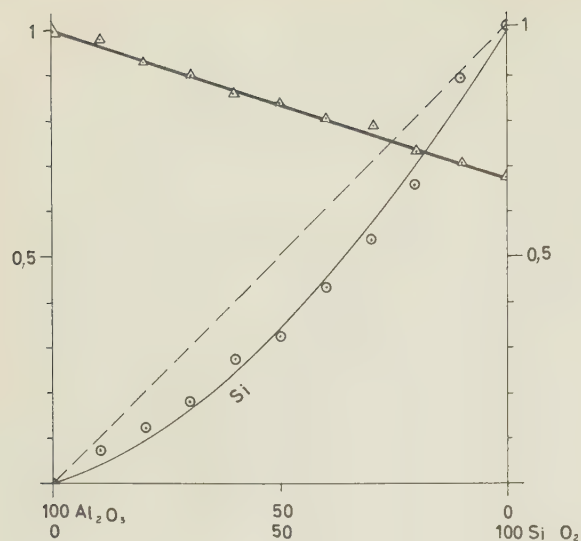
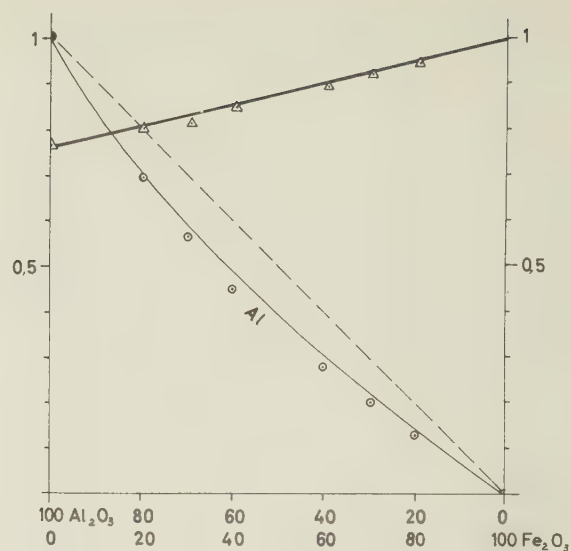
vit. En regard est représentée la courbe d'intensité diffusée (toujours en trait épais).

Les coefficients d'absorption massique pour  $\text{SiK}\alpha$  de l'oxygène ( $984 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) et de l'aluminium ( $3\,595 \text{ cm}^2/\text{g}$ ), par rapport au coefficient de Si pour la raie  $\text{AlK}\alpha$  ( $533 \text{ cm}^2/\text{g}$ ), expliquent clairement la différence d'allure des deux courbes.

La figure 22 montre une différence analogue dans le cas des mélanges  $\text{MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pour lesquels la raie  $\text{MgK}\alpha$  est beaucoup moins absorbée dans Al que ne l'est la raie  $\text{AlK}\alpha$  dans Mg. Dans ce cas, l'intensité diffusée varie linéairement entre les valeurs extrêmes.

Les figures 23, 24 et 25, relatives aux mélanges de divers oxydes, montrent des allures de courbes d'étalonnage tout à fait semblables et qui s'interprètent de la même façon. Les mélanges de carbonates et d'oxydes ont également été étudiés et la figure 26 donne les résultats acquis avec le système  $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Avec la figure 27, qui correspond à des mélanges  $\text{CaCO}_3\text{-TiO}_2$ , nous voyons que la courbe des intensités diffusées se place légèrement au-dessus de la droite qui réunit les points extrêmes. Ce cas est assez rare car généralement cette courbe est toujours au-dessous de la droite.

FIG. 23. — Courbes d'étalonnage pour les mélanges  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .FIG. 24. — Courbes d'étalonnage pour les mélanges  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Nous n'avons pas reproduit tous les graphiques obtenus avec des mélanges très divers d'oxydes avec des carbonates parce que les résultats montrent les mêmes aspects que ceux qui viennent d'être cités.

#### X. — CONCLUSION

Il apparaît donc que la connaissance de l'intensité de la raie  $\text{CrK}\alpha$  diffusée à partir d'un mélange donné ne peut apporter de secours suffisant à l'estimation de l'effet d'absorption différentielle. La forme assez générale des

courbes d'intensité diffusée que nous avons observées s'explique par le fait que nous avons travaillé dans la plupart des cas avec des éléments relativement légers, pour lesquels les coefficients d'absorption de ces éléments pour la radiation  $\text{CrK}\alpha$  n'étaient pas trop élevés, et dans un domaine où n'apparaît pas encore de discontinuité d'absorption puisqu'il faut dépasser le titane ( $Z = 22$ ) pour observer la discontinuité.

Dans ce même domaine des éléments légers, les coefficients d'absorption pour les radiations de fluorescence qu'ils émettent varient énormément et montrent de nombreuses discontinuités. Il s'ensuit que le comportement

# APPLICATION DE LA DIFFUSION COHÉRENTE DE $\text{CrK}\alpha$

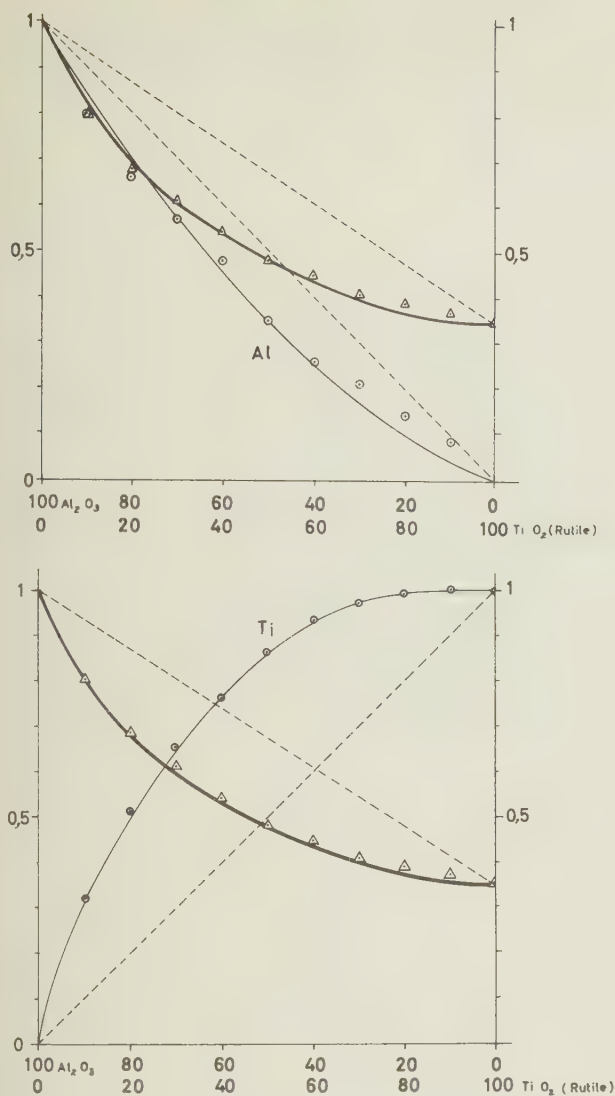


FIG. 25. — Courbes d'étalonnage pour les mélanges  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

de la radiation  $\text{CrK}\alpha$  ne manifeste que très peu de corrélation avec celui des radiations caractéristiques observées.

La première partie de ce travail a montré également que le facteur de diffusion intrinsèque d'un composé était bien difficile à définir, des effets de structure fort complexes étant susceptibles d'intervenir. Nous avons montré aussi toutes les causes d'erreurs possibles dans l'évaluation de ces facteurs de diffusion, dues à l'état physique de l'échantillon.

Aussi l'espoir de s'appuyer sur des considérations

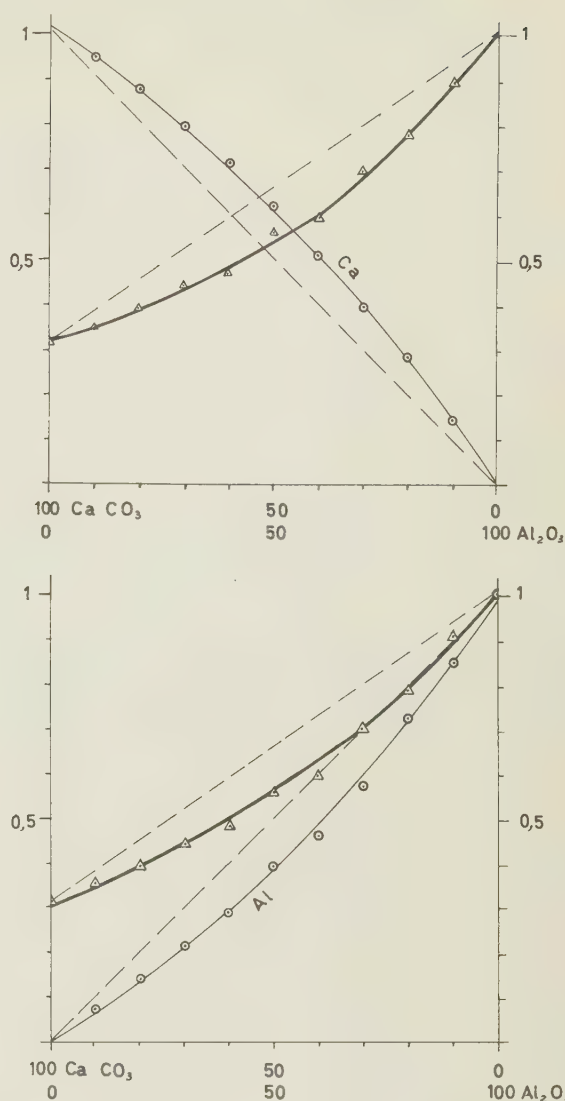


FIG. 26. — Courbes d'étalonnage pour les mélanges  $\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

d'intensité diffusée de la radiation  $\text{CrK}\alpha$  pour obtenir une correction des effets de matrice semble bien fragile. Dans chaque cas, il faudrait observer l'intensité d'une raie très proche de la radiation de fluorescence qui est employée à la mesure, ce qui est difficile à réaliser pratiquement. En outre, toutes les causes susceptibles de modifier cette intensité (granulométrie, effet de structure, etc.) subsistent.

Cependant il semble que, si l'on se borne à des concentrations de l'élément à doser assez faibles et si l'on emploie des radiations diffusées extraites du fond continu

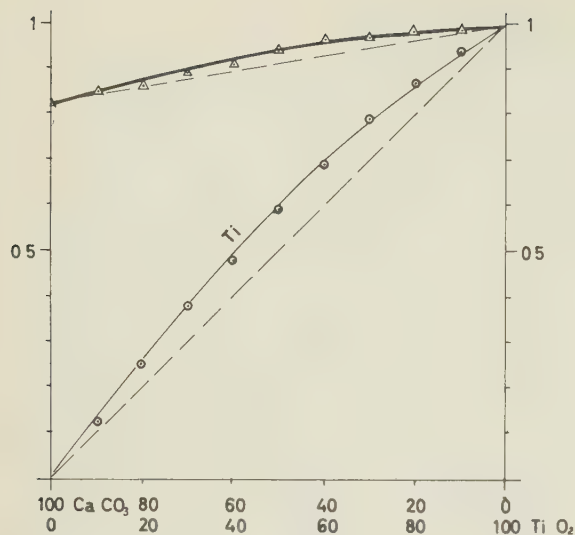


FIG. 27. — Courbes d'étalonnage pour les mélanges  $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ .

et suffisamment proches de la radiation de fluorescence, on puisse, dans des cas particuliers, comme l'a montré récemment HEYNDYCKX (6), obtenir une correction

des mesures susceptible d'améliorer les résultats. Il demeure toutefois que, dans la généralité des cas, la méthode classique de dilution comporte à son actif beaucoup de succès.

#### RÉFÉRENCES

- (1) F. CLAISSE. X rays fluorescence analysis without internal standards. *Norelco Reporter*, III, 3 (1957).
- (2) G. ANDERMANN et J. KEMP. Scattered X rays as internal standard in X rays fluorescence. *Anal. Chem.*, 30 (1958), 1306.
- (3) Z.H. KALMANN et H. HELLER. *Anal. Chem.*, 33 (1961), 67.
- (4) F.F. RINALDI et P.E. AGUSSI. Application des rayons X diffusés à la correction des effets de matrice en spectrométrie de fluorescence X. *Actes du Colloque de spectrométrie et diffraction X*, Lyon (1967).
- (5) C. LEGRAND. Les applications de la spectrométrie des rayons X à l'analyse chimique. *Bull. Soc. Française Céram.*, n° 43, avril-juin 1959, p. 113-125.
- (6) P. HEYNDYCKX. Dosage par spectrométrie X de faibles teneurs en sélénium dans les matrices légères. *Bull. Soc. Chim.* (à paraître).

## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté :

Sur la formation d'un rubis synthétique dans un four à verre,  
à partir de réfractaires riches en alumine

Vu et approuvé :

*Paris, le 10 octobre 1968*

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MARC ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

*Publications scientifiques et littéraires*

TYPO - OFFSET

05 - GAP - Téléphone - 14 23 14 24

Dépot légal n 448 1968







